

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 782 635

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 98 10780

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/11

BEST AVAILABLE COPY

①⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

②② Date de dépôt : 27.08.98.

③⑩ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.03.00 Bulletin 00/09.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : STURLA JEAN MICHEL, BREMEN-
SON JEAN LUC, LE BOURHIS FRANCOIS et VIL-
BERT ARNAUD.

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ DISPOSITIF AÉROSOL CONTENANT UN POLYCONDENSAT COMPRENANT AU MOINS UN MOTIF
POLYURETHANNE ET/OU POLYUREE.

⑤⑦ L'invention a pour objet des dispositifs aérosols com-
prenant un récipient qui contient, dans un milieu cosméti-
quement acceptable, un polymère multiséquence
comprenant au moins un motif polyuréthane et/ ou polyu-
rée, ces dispositifs étant appropriés pour obtenir un débit
initial en composition aérosol inférieur ou égal à 0, 75 gram-
me par seconde. Elle vise également un procédé pour la
mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la
mise en oeuvre de ces dispositifs ainsi que leur utilisation
pour la fabrication d'une laque ou d'un spray aérosol.

FR 2 782 635 - A1



L'invention a pour objet des dispositifs aérosols comprenant un récipient qui contient, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un polymère multiséquencé comprenant au moins un motif polyuréthane et/ou polyurée, ces dispositifs étant
5 appropriés pour obtenir un débit initial en composition aérosol inférieur ou égal à 0,75 gramme par seconde. Elle vise également un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en oeuvre de ces dispositifs ainsi que leur utilisation pour la fabrication de laques ou de sprays aérosol.

10 La fixation de la coiffure est un élément important du coiffage qui consiste à maintenir la mise en forme déjà réalisée ou à mettre en forme les cheveux et à les fixer simultanément.

Les produits capillaires pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure
15 les plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou aqueuse et d'un ou plusieurs matériaux, généralement des résines polymères, dont la fonction est de former des soudures entre les cheveux, appelés encore matériaux fixants, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques. Cette solution
20 peut être conditionnée par exemple dans un récipient aérosol approprié mis sous pression à l'aide d'un propulseur.

Le conditionnement sous forme aérosol est spécialement pratique pour l'utilisateur qui obtient sans difficulté une répartition assez homogène du produit.
25 Toutefois, ce type de conditionnement présente l'inconvénient de donner lieu à un dégagement de composés organiques volatiles (VOC) nocifs pour l'environnement. Ils proviennent notamment de la quantité de solvant organique mis en oeuvre et du gaz propulseur choisi pour fabriquer la composition. On porte donc un intérêt tout particulier à la réalisation de compositions cosmétiques conditionnées
30 sous forme aérosol pour lesquelles la quantité de composés organiques volatiles rejetés est de plus en plus faible.

La qualité de la pulvérisation obtenue au moyen d'un dispositif aérosol, c'est-à-dire essentiellement la distribution des gouttelettes dans l'espace à la sortie de la buse, dépend fortement de la constitution chimique de la composition mise en œuvre. On porte donc un intérêt tout particulier à la réalisation de dispositifs aérosol qui donnent lieu à une qualité de pulvérisation optimale.

Il est connu par le brevet DE 195 41 326 de préparer des compositions de coiffage comprenant un polymère à motif polyuréthane en tant que polymère fixant. Les dispositifs peuvent toutefois être améliorés en ce qui concerne notamment les propriétés cosmétiques qu'ils confèrent aux cheveux tout en offrant une meilleure qualité de pulvérisation.

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert, contre toute attente, qu'il était possible de réaliser des dispositifs aérosols qui satisfont aux exigences exprimées ci-dessus, en opérant une sélection d'une part, sur la composition cosmétique et d'autre part, sur les moyens de distribution de cette composition.

L'invention a pour objet un dispositif aérosol comprenant un récipient contenant une composition capillaire formée par un jus et au moins un propulseur ainsi que des moyens de distribution de la composition, caractérisé par le fait que:

- (1) la composition comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée;
- (2) le dispositif est approprié pour fournir un débit initial en composition aérosol inférieur ou égal à 0,75 gramme par seconde.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure comprenant la mise en œuvre de ce dispositif aérosol.

Encore un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de ce dispositif pour la fabrication d'une laque ou d'un spray aérosol.

Les polycondensats comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets EP 0 751 162, EP 0 637 600, FR 2 743 297 et EP 0 648 485
5 dont la Demanderesse est Titulaire, ainsi que le brevets EP 0 656 021 ou WO 94/03510 de la Société BASF et EP 0 619 111 de la Société National Starch.

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable, notamment après neutralisation
10 par une base organique ou minérale, ou encore former une dispersion dans ce milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensioactif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1
15 et 1 micron.

A titre d'exemple, le polycondensat peut être formé par un arrangement de
20 blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de:

- (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;
- (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides ou leurs sels;
- 25 (3) au moins un di- ou polyisocyanate.

Avantageusement, les composés (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesterols, les polyétherols ou leur mélange.

30 Les composés (1) qui sont préférés sont les polyéthylène et les polypropylène glycols linéaires, en particulier ceux qui sont obtenus par réaction de l'oxyde d'éthylène ou de propylène avec l'eau ou du diéthylène ou du dipropylène glycol

en présence d'hydroxyde de sodium en tant que catalyseur. Ces polyglycols ont généralement un poids moléculaire compris entre environ 600 et 20000.

5 D'autres composés organiques préférés sont ceux qui ont des groupes mercapto, amino, carboxyle ou hydroxyle. Parmi ceux-ci, on cite plus particulièrement les composés polyhydroxy tels que les polyéther diols, les polyester diols, les polyacétal diols, les polyamide diols, les polyester polyamide diols, les poly(alkylène éther) diols, les polythioéther diols et les polycarbonate diols.

10 Les polyéther diols préférés sont, par exemple, les produits de condensation d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou de tétrahydrofurane, leurs produits de copolymérisation ou de condensation, greffés ou blocs, tels que les mélanges de condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène, et les produits de polymérisation d'oléfines, sous haute pression, avec les condensats d'oxyde d'alkylène. Des
15 polyéthers appropriés sont par exemple préparés par condensation d'oxydes d'alkylène et d'alcools polyhydriques, tels que l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol et le 1,4-butanediol.

Les polyester diols, polyester amides, polyamides diols sont de préférence
20 saturés et sont obtenus, par exemple, à partir de la réaction d'acides polycarboxyliques saturés ou insaturés avec des alcools polyhydriques, des diamines ou des polyamines. Pour préparer ces composés, on peut utiliser, par exemple, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide phtalique, l'acide téréphtalique et l'acide maléique. Des alcools polyhydriques appropriés pour préparer les poly-
25 ters incluent par exemple l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol et l'hexane diol. On peut aussi utiliser des aminoalcools, par exemple l'éthanolamine. Des diamines appropriés pour préparer les amides polyester sont l'éthylène diamine et l'hexaméthylène diamine.

30 Des polyacétals appropriés peuvent être préparés, par exemple, à partir de 1,4-butanediol ou d'hexanediol et de formaldéhyde. Des polythioéthers appropriés peuvent être préparés par exemple par réaction de condensation entre des thio-

glycol soit seuls ou en combinaison avec d'autres glycols tels que l'éthylène glycol, le 1,2-propylène glycol ou avec d'autres composés polyhydroxylés. Les composés polyhydroxylés contenant déjà des groupements urée ou uréthane, des polyols naturels, qui peuvent être davantage modifiés, par exemple, l'huile de
5 castor et les carbohydrates peuvent également être utilisés.

Plus préférentiellement, le composé du groupe (1) est un polyestérol, notamment un polyester diol formé par la réaction d'au moins un (di)-polyol (1_a) et d'au moins un acide (1_b). Le (di)-polyol (1_a) est en particulier choisi dans le
10 groupe comprenant le néopentylglycol, le butanediol-1,4, l'hexanediol, l'éthylène-glycol, le diéthylène glycol, le propylèneglycol, le butylèneglycol, le néopentylglycol et (di)-polyéthylèneglycol. L'acide (1_b) est en particulier choisi dans le groupe comprenant l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide adipique et l'acide
(poly)-lactique.

15

En tant que composé (2), on peut notamment utiliser un acide hydroxycarboxylique tel que l'acide diméthylol propanoïque (DMPA) ou un acide carboxylique 2,2-hydroxyméthyl. En général, le composé (2) est utile en tant que bloc de couplage. En tant que composés (2), on préfère ceux comprenant au moins un
20 poly (acide-(alpha-hydroxycarboxyliquediol)).

Les composés (2) particulièrement préférés conformément à l'invention sont ceux choisis dans le groupe comprenant le 2,2-di-(hydroxyméthyl) acide acétique, le 2,2-dihydroxyméthyl acide propionique, le 2,2-dihydroxyméthyl acide butyrique,
25 l'acide 2,2-dihydroxyméthyl acide pentanoïque.

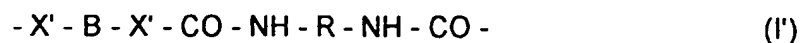
Le di- ou polyisocyanate (3) peut être choisi en particulier dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorondiisocyanate (IDPI), le toluylendiisocyanate, le diphenylméthane 4,4'-diisocyanate (DPMD) et le dicyclo-
30 hexylméthane 4,4'-diisocyanate (DCMD), le méthylène-di-p-phényl diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le 4,4'-diphenylméthane diisocya-

nate, le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3-phénylène diisocyanate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6- toluène diisocyanate, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphthalène, le 1,4-diisocyanate butane, l'hexane-1,6-
 5 diisocyanate, le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

Le polycondensat peut être formé à l'aide d'un composé supplémentaire (4) servant en général à allonger la chaîne du polycondensat. Ces composés (4) peuvent être choisis dans la groupe comprenant notamment les glycols saturés
 10 ou insaturés tel que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentylglycol, le triéthylène glycol, les aminoalcools tels que l'éthanolamine, la propanolamine, la butanolamine, les amines primaires hétérocyclique, aromatique, cycloaliphatique, et aliphatique, les diamines, les acides carboxylique tels que les acides carboxyliques aliphatique, aromatique, hétérocyclique comme l'acide oxalique, succinique,
 15 glutarique, adipique, sébacique, téréphtalique, les acides aminocarboxyliques. Les composés (4) préférés sont les diols aliphatiques.

Les polycondensats conformes à l'invention peuvent également être formés à partir de composés supplémentaires (5) ayant un squelette siliconé tels que les
 20 polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

Les séquences de polyuréthane et/ou polyurée du polymère utilisées
 25 avantageusement présentent un motif répétitif de base répondant à la formule générale l' ci-après:



30 dans laquelle :

- X' représente O et/ou NH,

- B est un radical hydrocarboné bivalent, ce radical étant substitué ou non, et

- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

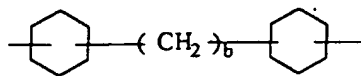
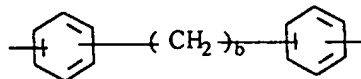
5

De préférence, le radical B est un radical en C₁ à C₃₀ et est porteur d'un groupement présentant une ou des fonction(s) carboxylique(s) et/ou une ou des fonctions sulfoniques, lesdites fonctions carboxyliques et/ou sulfoniques étant sous forme libre ou bien neutralisées partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.

10

Le radical R est avantageusement choisi parmi les radicaux répondant aux formules suivantes:

15



20

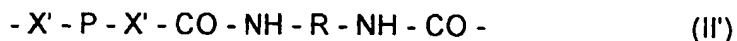


25

dans lesquelles b est un nombre entier compris entre 0 et 3, et c un nombre entier compris entre 1 et 20, de préférence compris entre 2 et 12.

En particulier, le radical R est choisi parmi les radicaux hexaméthylène, 4,4'-biphénylèneméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène-4,4bis - cyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

Le polycondensat mis en œuvre conformément à l'invention comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée peut avantageusement comprendre en outre au moins une séquence polysiloxane dont le motif répétitif de base répond par exemple à la formule générale (II') ci-après:



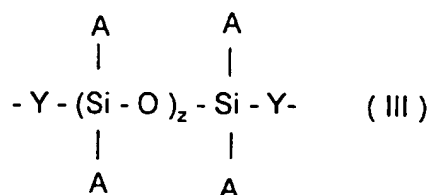
dans laquelle :

10

- P est un segment polysiloxanique,
- X' représente O et/ou NH, et
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

15

Avantageusement, le segment polysiloxanique P répond à la formule générale ci-après:



20

dans laquelle:

- les radicaux A, qui peuvent être identiques ou différents, sont choisis parmi d'une part les radicaux hydrocarbonés monovalents en C₁ à C₂₀ exempts ou substantiellement exempts d'insaturation éthylénique et, d'autre part, les radicaux aromatiques,
- Y représente un radical hydrocarboné bivalent, et

25

- z représente un nombre entier, choisi de telle sorte que le poids moléculaire moyen du segment polysiloxane soit compris entre 300 et 10 000.

En général, le radical bivalent Y est choisi parmi les radicaux alkylène de
5 formule $-(CH_2)_a-$, dans laquelle a représente un nombre entier pouvant être compris entre 1 et 10.

Les radicaux A peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles, en particulier
les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle,
10 décyle, dodécyle et octadécyle, les radicaux cycloalkyle, en particulier le radical cyclohexyle, les radicaux aryle, notamment phényle et naphtyle, les radicaux ary-
lalkyle, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les radicaux tolyle et xyle.

Avantageusement, le jus comprend un solvant organique et le rapport pon-
15 déral du gaz propulseur au solvant organique est supérieur ou égal à 1,75.

Le moyen de distribution, qui forme une partie du dispositif aérosol, est gé-
néralement constitué par une valve de distribution commandée par une tête de
distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol
20 est vaporisée.

Conformément à l'invention, le débit initial en composition aérosol est mesu-
ré pour une température voisine de 20°C à l'intérieur du dispositif aérosol. En
pratique, on place le dispositif aérosol à la température ambiante et on mesure le
25 débit initial en composition aérosol lorsque l'équilibre thermodynamique est at-
teint.

Le débit initial est la quantité moyenne de produit sortant sur cinquante se-
condes du dispositif aérosol non préalablement utilisé. Il est exprimé en gramme
30 par seconde.

Le débit initial de la composition aérosol (D_{CA}) correspond à la quantité de

composition aérosol (jus + propulseur) sortant par unité de temps du dispositif aérosol non préalablement utilisé. Il est exprimé en mg/s et est mesuré par la différence entre le poids de l'aérosol avant (M_0) et après (M_1) 10 secondes de vaporisation:

5
$$D_{CA} = (M_0 - M_1) / 10.$$

De manière avantageuse, le dispositif aérosol selon l'invention est approprié pour obtenir un débit initial en composition aérosol inférieur ou égal à 0,7 gramme par seconde.

10

Le débit initial en composition aérosol des dispositifs selon l'invention dépend d'une part de la composition, et d'autre part du moyen de distribution, les deux devant être appropriés pour obtenir les caractéristiques recherchées.

15 Les caractéristiques particulières définies ci-dessus peuvent être obtenues en sélectionnant les moyens de distribution appropriés et/ou en agissant sur la formulation.

20 Les valves appropriées pour les compositions particulières ci-dessus sont notamment des valves possédant un orifice de restriction interne de 0,33mm sans orifice de prise de gaz additionnelle et ayant un orifice de gicleur mesurant entre 0,33 et 0,51 mm. Avantageusement, on utilise un bouton poussoir possédant une buse tourbillonnaire avec un orifice de buse de dimension comprise entre 0,4 et 0,5 mm.

25

Les polycondensats utilisés conformément à l'invention peuvent être solubles dans le milieu cosmétiquement acceptable ou encore former une dispersion dans ce milieu. La dispersion peut comprendre alors au moins 0,05 % de tensio-actif permettant la mise en dispersion et le maintien en dispersion du polycondensat.

30

Selon l'invention, on peut utiliser tout type de tensioactif dans ladite dispersion, mais de préférence un tensioactif non ionique. La taille moyenne des particules du polycondensat dans la dispersion est de préférence comprise entre 0,1 et 1 micron.

5

La composition conforme à l'invention comprend avantageusement, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition, entre 0,1 et 20 % du polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée, et plus avantageusement encore entre 1 et 15 %, et encore plus avantageusement entre 2 et 8 % de ce polycondensat.

10

Elle comprend avantageusement entre 7,5 et 70 % d'un solvant organique, et plus avantageusement encore entre 10 et 50 %, et encore plus préférentiellement entre 10 et 25 % de ce polycondensat, en proportion relative en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Conformément à l'invention, le solvant organique est notamment choisi dans le groupe comprenant les alcools en C₁ à C₄ tels que l'éthanol ou l'isopropanol, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane et leurs mélanges. De manière préférentielle, on utilise l'éthanol.

20

La proportion relative en poids, par rapport au poids total de la composition, en gaz propulseur dans la composition est avantageusement comprise entre 15 et 85 %, et plus avantageusement encore entre 25 et 60 %, et encore plus avantageusement entre 30 et 50 %.

25

Conformément à l'invention, on utilise, de préférence, comme gaz propulseur, un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non, les gaz liquéfiés usuels ou un mélange de ces gaz propulseurs. De préférence, on utilise le diméthyl éther.

30

Les compositions conformes à l'invention peuvent par ailleurs contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis notamment parmi les corps gras, les agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les agents antiperspirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les polymères hydrocarbonés, les silicones volatiles ou non, notamment les silicones anioniques, les polyols, les protéines et les vitamines.

En particulier, il peut être avantageux d'ajouter à la composition d'autres polymères fixants tels que des polymères fixants non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide de l'exemple non limitatif ci-après.

15

Exemple:

On réalise un dispositif conforme à l'invention contenant la composition ci-après.

20

- Polycondensat polyester acide lactique / éthylène glycol P (MIS - EG) - acide diméthylol propanoïque (DMPA) - isophoronediiisocyanate..... 4 %
- Aminométhyl propanol..... qs neutralisation
- Ethanol..... 15 %
- Diméthyléther..... 35 %
- Eau déminéralisée.....qsp.....100 %

25

On a utilisé une valve comprenant:

30

- un orifice de gicleur de 0,33 mm,
- pas d'orifice de prise de gaz additionnelle,
- un orifice de restriction interne de 0,33 mm.

On a utilisé un bouton poussoir possédant une buse tourbillonnaire d'orifice de sortie de 0,45 mm.

Le débit initial mesuré à 20°C est de 0,65 gramme par seconde.

Revendications

1. Dispositif aérosol comprenant un récipient contenant une composition capillaire formée par un jus et au moins un propulseur ainsi que des moyens de distribution
5 de la composition, caractérisé par le fait que:
 - (i) la composition comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polycondensat comprenant au moins une séquence polyuréthane et/ou polyurée; et
 - (ii) le dispositif est approprié pour fournir un débit initial en composition aérosol
10 inférieur ou égal à 0,75 gramme par seconde.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le débit initial en composition aérosol est inférieur ou égal à 0,7 gramme par seconde.
- 15 3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le jus contient un solvant organique, le rapport pondéral du propulseur au solvant organique étant supérieur ou égal à 1,75.
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
20 par le fait que le polycondensat est formé par un arrangement de blocs, cet arrangement étant obtenu notamment à partir de:
 - (1) au moins un composé qui contient deux ou plus de deux atomes d'hydrogène actifs par molécule;
 - (2) au moins un diol ou un mélange de diols contenant des radicaux acides
25 ou leurs sels;
 - (3) au moins un di- ou polyisocyanate.
5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les composés (1) sont choisis dans le groupe comprenant les diols, les diamines, les polyesterols,
30 les polyétherols ou leur mélange.

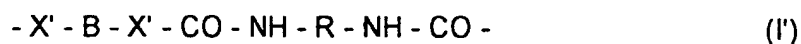
6. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le composé (2) est un acide carboxylique 2,2-hydroxyméthyl.

7. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le composé (3) est
 5 choisi dans la groupe comprenant l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorondiisocyanate, le toluylendiisocyanate, le diphénylméthane 4,4'-diisocyanate, le dicyclohexylméthane 4,4'-diisocyanate, le méthylène-di-p-phényl diisocyanate, le méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate), l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 1,5-naphtalène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate,
 10 le 2,2'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3-phénylène diisocyanate, le 1,4-phénylène diisocyanate, des mélanges de 2,4- et de 2,6- toluène diisocyanate, le 2,2'-dichloro-4,4'-diisocyanato diphénylméthane, le 2,4-dibromo-1,5-diisocyanato naphtalène, le 1,4-diisocyanate butane, l'hexane-1,6-diisocyanate et le cyclohexane-1,4-diisocyanate.

15

8. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le polycondensat est formé à partir d'au moins un composé supplémentaire ayant un squelette siliconé et choisi dans le groupe comprenant les polysiloxanes, les polyalkylsiloxanes ou les polyarylsiloxanes notamment les polyéthylsiloxanes, les polyméthylsiloxanes et les polyphénylsiloxanes, comportant éventuellement des chaînes hydrocarbonées greffées sur les atomes de silicium.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les séquences de polyuréthane et/ou polyurée du polymère présentent
 25 un motif répétitif de base répondant à la formule générale I' ci-après:



dans laquelle :

- 30 - X' représente O et/ou NH,
 - B est un radical hydrocarboné, ce radical étant substitué ou non, et

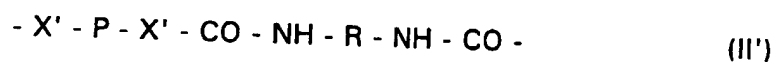
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

5

10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé par le fait que B est un radical hydrocarboné bivalent en C₁ à C₃₀.

11. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le radical R
10 est choisi dans le groupe comprenant les radicaux hexaméthylène, 4,4'-biphénylèneméthane, 2,4- et/ou 2,6-tolylène, 1,5-naphtylène, p-phénylène, méthylène- 4,4bis - cyclohexyle et le radical divalent dérivé de l'isophorone.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé
15 par le fait que le polycondensat présente un motif répétitif de base répondant à la formule (II'):



20 dans laquelle :

- P est un segment polysiloxanique,
- X' représente O et/ou NH, et
- R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène de type
25 aromatique, aliphatique en C₁ à C₂₀, cycloaliphatique en C₁ à C₂₀, ces radicaux étant substitués ou non.

13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisé par le fait que la composition comprend, en proportion relative en
30 poids, entre 0,1 et 20 % du polycondensat, de préférence entre 1 et 15 %, et plus avantageusement encore entre 2 et 8 %.

14. Dispositif selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la composition comprend un solvant organique, celui-ci étant présent à une concentration relative en poids comprise entre 7,5 et 70 %, de préférence entre 10 et 50 %, et plus avantageusement entre 10 et 25 %.

5

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le gaz propulseur est présent à une concentration relative en poids comprise entre 15 et 70 %, de préférence entre 25 et 60 %, et plus avantageusement entre 30 et 50 %.

10

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend une valve présentant un orifice de restriction interne de 0,33 mm sans orifice de prise de gaz additionnelle et ayant un orifice de gicleur mesurant entre 0,33 et 0,51 mm.

15

17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend un bouton poussoir possédant une buse tourbillonnaire, la dimension de l'orifice de buse étant comprise entre 0,4 et 0,5 mm.

20

18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient en outre des additifs cosmétiques conventionnels choisis dans le groupe comprenant les corps gras, les agents épaississants, les adoucissants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les agents antiperspirants, les agents alcalinisants, les colorants, les pigments, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les polymères hydrocarbonés, les silicones volatiles ou non, notamment les silicones anioniques, les polyols, les protéines et les vitamines.

25

19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient au moins un polymère fixant additionnel choisi dans le groupe comprenant les polymères fixants non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères.

30

20. Procédé capillaire pour la mise en forme ou le maintien de la coiffure, caractérisé par le fait qu'il comprend la mise en œuvre d'un dispositif conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 19.

5

21. Utilisation d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 pour la fabrication d'une laque ou d'un spray aérosol.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 565616
FR 9810780

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 636 361 A (L'OREAL) 1 février 1995 * revendications 1,7,12,14,18-20,27 * * page 7, ligne 15-33 * * page 8, ligne 51 - page 9, ligne 47 * * exemple 12 * ---	1,4-13, 18,20,21
D,X	WO 97 25021 A (L'OREAL) 17 juillet 1997 * revendications 1,10,25,18,23-25,30,36; tableau 10 * * page 12, ligne 4-10 * * page 15, ligne 16-23 * * page 16, ligne 15-22 * * exemples 1,4 * ---	1,4-14, 18-21
X	EP 0 745 373 A (L'OREAL) 4 décembre 1996 * revendications 1,8,9,14,20,21 * * page 3, ligne 4 - page 5, ligne 4 * * page 6, ligne 57 - page 7, ligne 14 * * exemple 4 * ---	1,4,5,7, 9-11,13, 14,18-21
X	US 5 626 840 A (J.THOMAIDES E.A.) 6 mai 1997 * revendications 1,2,8,11,12 * * colonne 3, ligne 6 - colonne 4, ligne 50 * * colonne 5, ligne 64 - colonne 6, ligne 37 * --- -/--	1,3-7, 9-11, 13-15, 18,20,21
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 juin 1999		Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 565616
FR 9810780

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DE 44 38 849 A (HENKEL) 9 mai 1996 * revendications 1,4,8 * * page 2, ligne 46-68 * * page 4, ligne 17-44 * ---	1,3-7, 9-11, 13-15, 18-21
X	FR 2 749 568 A (L'OREAL) 12 décembre 1997 * revendications 1-25 * * page 5, ligne 42-44 * -----	1,2, 15-17
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.8)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
24 juin 1999		Peeters, J
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.